

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET DIPOLAIRE DE COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE :
QUINOLEINE, QUINOLEINES SUBSTITUES - HALOGENE (I_2) ET INTERHALOGENES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences

de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

CHARLES BISELX

de Perly-Certoux (Genève)

Thèse No. 1757

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1976

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET DIPOLAIRE DE COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE :
QUINOLEINE, QUINOLEINES SUBSTITUES - HALOGENE (I_2) ET INTERHALOGENES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences

de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

CHARLES BISELX

de Perly-Certoux (Genève)

Thèse No. 1757

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1976

La Faculté des Sciences, sur le préavis de Messieurs D. JANJIC, professeur ordinaire et directeur de thèse, W. HAERDI, professeur ordinaire et H. BILL, professeur assistant, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 13 juillet 1976.

Le doyen :
Jean MULLER



Thèse No. 1757

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Chimie Physique de l'Université de Genève.

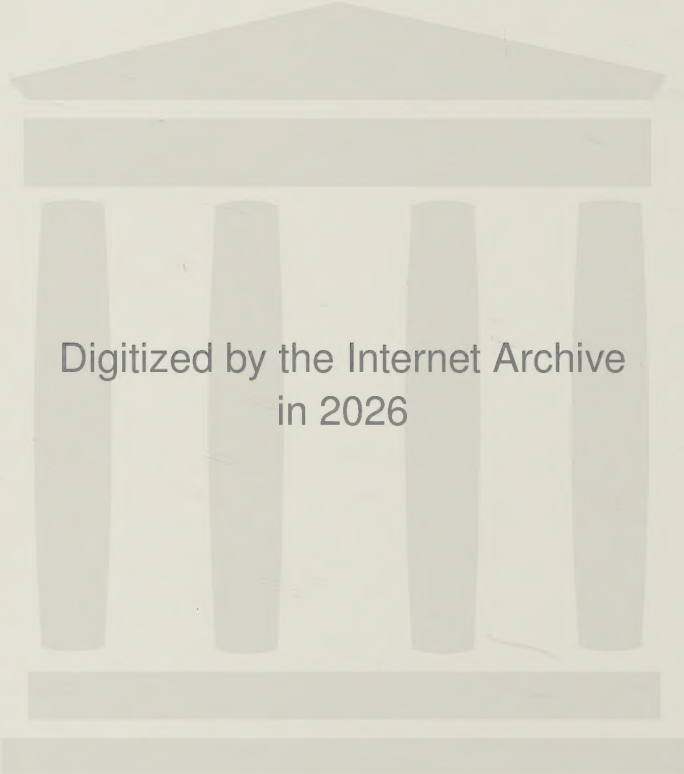
Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur D. JANJIC qui m'a fait l'honneur d'accepter de diriger ce travail et m'a permis de le réaliser dans les conditions les meilleures.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement le Dr. J.-J. SCHAEER pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et la vaste expérience dont il m'a largement fait bénéficier.

Je remercie également les Professeurs W. HAERDI et H. BILL d'avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, ma reconnaissance s'adresse également à Mlle N. MAGNENAT et au Dr. J. WEBER du Département de Chimie Physique pour leur aide précieuse qu'ils ont apportée lors de l'élaboration des programmes de calcul.

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIERES :

I.	INTRODUCTION	1.
II.	PLAN DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	2.
III.	PARTIE THEORIQUE : COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE	3.
IV.	PARTIE EXPERIMENTALE	5.
IV.A	PRODUITS UTILISES	5.
IV.B	CONDITIONS GENERALES DE TRAVAIL	5.
IV.C	ETUDE DE COMPLEXES EN SOLUTION	6.
IV.C1	INTRODUCTION	6.
IV.C2	MISE EN EVIDENCE DES COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS ET DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN SOLUTION	7.
IV.C2.1	METHODE DE L'APPARITION DES POINTS ISOSBES- TIQUES DANS LES SPECTRES EXPERIMENTAUX	7.
IV.C2.2	METHODE DES VARIATIONS CONTINUES DE JOB	9.
IV.C3	RESULTATS EXPERIMENTAUX	10.
IV.C3.1	DETERMINATION DES POINTS ISOSBESTIQUES	10.
IV.C3.2	DETERMINATION DE LA COMPOSITION	11.
IV.C4	VERIFICATION DE LA NATURE DES COMPLEXES	15.
V.	METHODE DE PREPARATION ET ETUDE AUX RAYONS X	16.
V.A	METHODE DE PREPARATION	16.
V.B	ETUDE D'UN COMPLEXE CRISTALLIN	16.
V.B1	ANALYSE ELEMENTAIRE	16.
V.B2	ETUDE AUX RAYONS X	17.
VI.	ETUDE THERMODYNAMIQUE	20.
VI.A	CALORIMETRIE	20.
VI.A1	PRINCIPE	20.
VI.A1.1	CARACTERISTIQUES DU CALORIMETRE LKB 8700	20.
VI.A1.2	REMARQUE SUR LES MESURES CALORIMETRIQUES	21.
VI.A2	CORRECTIONS A APPORTER AUX MESURES CALORIMETRIQUES	21.
VI.A3	RESULTATS	23.
VI.B	DETERMINATION SIMULTANEE DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE ET DE LA VARIATION D'ENTHALPIE DES COMPLEXES EN SOLUTION	24.

VI.B1	EXPLOITATION DES MESURES DE CHALEURS DE REACTION EN VUE DE DETERMINER ΔH_c° , K_c (ΔG°) ET ΔS°	24.
VI.B2	INTERET DE LA DETERMINATION SIMULTANEE DE K_c ET ΔH_c° PAR CALORIMETRIE	31.
VII.	ETUDE DIPOLAIRE	33.
VII.A	INTRODUCTION	33.
VII.B	ETUDE EXPERIMENTALE	33.
VII.B1	APPAREILLAGE	33.
VII.B2	DETERMINATION DU MOMENT DE DIPOLE DES DONNEURS ET ACCEPTEURS	34.
VII.B3	DETERMINATION DU MOMENT DE DIPOLE DES COMPLEXES	37.
VII.B4	CALCUL DU % DE TRANSFERT DE CHARGE	41.
VIII.	CONCLUSION	46.
A.VI	ANNEXE MESURES EXPERIMENTALES DES EFFETS THERMIQUES Q ET QUANTITES DE REACTIFS ET VOLUMES CORRESPONDANTS	47.
A.VII.1	ANNEXE MESURES EXPERIMENTALES CONDUISANT AUX GRANDEURS : α , β , γ , ϵ_{10} , ν_{10} ET n_{10}^2	53.
A.VII.2	ANNEXE MESURES EXPERIMENTALES CONDUISANT AUX MOMENTS DE DIPOLE μ DES COMPLEXES	57.
	BIBLIOGRAPHIE	60.

I. INTRODUCTION

L'étude de complexes à transfert de charge ne constitue pas un sujet d'étude très récent. En effet, en 1923, Lewis [1] parle déjà de composés datifs ou de coordination, par exemple des composés tels que $R_3N \cdot BCl_3$.

Plus tard, vers 1951-52, R.S. Mulliken [2] expose sa théorie de résonnance de transfert de charge, où il établit entre autre une classification qui permet de cataloguer la grande diversité des composés dans lesquels interviennent des transferts de charge.

Durant les décennies qui suivent, la spectroscopie qu'elle soit : UV, visible, IR ou la résonnance quadripolaire nucléaire, constitue la voie d'approche par excellence pour l'étude des composés à transfert de charge employée par la plupart des chercheurs parmi lesquels il convient de citer Andrews et Keefer [3], Yarwood [4] etc...

Nombreuses sont, en effet, les constantes d'équilibre déterminées par l'une ou l'autre des méthodes précitées. Ces dernières permettent de relier directement la constante d'équilibre et l'absorption spectrale caractéristique du complexe.

Toutefois, la détermination de la variation d'enthalpie de formation d'un complexe par spectroscopie se révèle être plus délicate. En effet, elle nécessite la mesure de la constante d'équilibre à deux températures.

Comme le font remarquer certains auteurs [5], les valeurs de ΔH ainsi obtenues par spectroscopie ne présente pas une précision suffisante pour servir de base à des interprétations à l'échelle moléculaire.

Pour cette raison, à laquelle s'ajoutent encore des limitations inhérentes à la technique spectroscopique, certains auteurs entre autre D.J. Eatough [6], et collaborateurs [7] ont étudié récemment les propriétés des complexes faisant intervenir des interactions du type métal-ligand par voie calorimétrique.

Cette technique a été employée dernièrement pour étudier des complexes $\Pi-\Pi$ et $\Pi-\sigma$. Aussi l'avons-nous étendue à l'étude thermodynamique des complexes de transfert de charge du type $n-\sigma^*$ en solution.

La calorimétrie de réaction permet de déterminer directement et avec précision l'énergie dégagée lors d'une réaction chimique en solution.

Dans le cas d'une réaction conduisant à un équilibre, la connais-

sance de l'énergie thermique accompagnant la formation d'un complexe permet grâce à une relation mathématique entre la variation d'enthalpie de formation*) en solution et la constante d'équilibre, de déterminer ces dernières grandeurs.

En plus des informations qu'elles nous donnent sur la stabilité d'un composé en équilibre ou non avec les produits qui lui ont donné naissance, la constante d'équilibre K_C et la variation d'enthalpie ΔH_C^0 nous renseignent :

- 1⁰) Sur la nature des liaisons qui prennent naissance au cours de la réaction étudiée, par exemple dans le cas de complexes du type II-II, II- σ , n- σ ou liaison de Van der Waals.
- 2⁰) Sur les affinités des composants qui interviennent au cours des réactions étudiées.
- 3⁰) Quant à l'influence sur l'affinité selon la nature et la position de substituants sur l'un des produits conduisant à la réaction étudiée.

Une étude dipolaire en solution complète cette recherche. Elle donne des informations sur le caractère des liaisons qui s'établissent lors de la formation de complexe du type (n- σ), ainsi que sur l'importance du transfert de charge dans l'état fondamental des complexes précités.

II. PLAN DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

L'exposé du travail comprend 4 parties :

- 1 - Mise en évidence des complexes à transfert de charge dans les systèmes étudiés.
- 2 - Détermination de la stoechiométrie et de la nature des complexes étudiés.
- 3 - Détermination des grandeurs thermodynamiques accompagnant la formation des complexes en solution.
- 4 - Etude dipolaire et estimation de l'importance des transferts de charge dans les complexes étudiés en solution.

*) Compte tenu des conditions expérimentales, la variation d'enthalpie ΔH^0 relative à la formation des complexes est égale à l'énergie thermique C mesurée.

III. PARTIE THEORIQUE : COMPLEXES A TRANSFERT DE CHARGE.

Dans la littérature récente, [8] une définition précise des complexes à transfert de charge a été adoptée. Ces derniers sont décrits comme des complexes "électron donneur-accepteur" et l'abréviation EDA pour ces complexes sera utilisée dans l'exposé qui suit.

Mulliken [2] a développé, en 1952, une théorie sur les complexes EDA. D'autres auteurs ont contribué à l'affinement des travaux de Mulliken [9], [10], [11].

Comme une grande variété de systèmes peuvent être décrits comme complexes EDA, Mulliken a proposé une nomenclature systématique des complexes en présence [12].

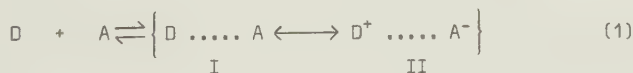
Ainsi, les complexes que nous avons étudiés comprennent :

- 1) des donneurs d'électrons comportant une paire d'électrons non liante et sont désignés comme "n" donneurs d'électrons. : ex. Quinoléine et ses dérivés.
- 2) des accepteurs d'électrons ayant une orbitale antiliante σ et sont désignés comme accepteurs " σ^* ". : Ex. : I_2 , $I\text{Br}$, $I\text{Cl}$.

La théorie relative à l'association ou à la liaison formée entre une molécule de donneur et une molécule d'accepteur a déjà été exposée de manière complète [9], [13], [14].

Le transfert de charge intermoléculaire a lieu lors de l'interaction entre des donneurs d'électrons qui possèdent une énergie d'ionisation basse et des accepteurs d'électrons qui ont une affinité électronique élevée.

L'interaction entre un donneur D et un accepteur A conduit à une répartition électronique dans l'état fondamental selon une structure de résonance entre deux formes limites I et II :



La forme limite non ionique I correspond à un état sans interaction donneur-accepteur dans lequel seules les forces intermoléculaires classiques sont importantes, par exemple : dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, forces de Van der Waals ou de London. Cette forme limite I semble être prépondérante dans l'état fondamental.

La forme mésomère limite II caractérise un état ionique dû au

transfert d'un électron du donneur vers l'accepteur. Brackmann [15] a employé le terme de liaison covalente semi-polaire pour décrire la combinaison des deux formes limites I et II. Cette dernière est relativement riche en énergie et ne participe que peu à l'état fondamental.

Le modèle de transfert de charge proposé par Mulliken [16] est aujourd'hui suffisamment connu pour que nous ne mentionnions que certains points importants :

Ainsi, pour décrire la liaison qui a pris naissance lors de la formation d'un complexe à transfert de charge dans l'état fondamental, la relation approximative proposée est la suivante :

$$\psi_{N(DA)} \sim a \psi_{0(D...A)} + b \psi_{1(D^+...A^-)} \quad (2)$$

Cette équation décrit le transfert partiel d'un électron de D vers A. Les valeurs de a et b traduisent les participations à l'état fondamental des fonctions d'onde respectivement ψ_0 et ψ_1 . Le rapport b^2/a^2 varie de 0 (aucun transfert) à l'infini (pour le transfert complet de l'électron).

ψ_0 = fonction d'onde non liante qui donne la répartition de la charge dans l'état classique élémentaire, les interactions de Van der Waals avec les forces dipolaires, de polarisation et de dispersion.

ψ_1 = fonction d'onde de la liaison dative qui donne la répartition de la charge de l'état ionique $D^+...A^-$ dans laquelle l'électron D passe sur A. ψ_1 contient la part d'interaction coulombienne, de l'effet de polarisation et d'un faible recouvrement de la liaison covalente entre un électron célibataire de D^+ et A^- . Cette dernière n'étant faible que si la distance intermoléculaire est suffisamment grande.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE :

IV. A. PRODUITS UTILISES

La liste des produits comprend les solvants, les acides de Lewis et les bases. La provenance et le degré de pureté sont indiqués pour chacun d'eux.

- Tétrachlorure de carbone : CCl_4 Merck, pro anal.
- n - Heptane : C_7H_{16} Merck pro Anal.

Ces solvants sont conservés sur tamis moléculaire.

- Iode : I_2 Merck pro Anal. (iode resublimé).
- Bromure d'iode : IBr Siegfried (repurifié).

Conservé à l'abri de l'humidité et de la lumière et à basse température.

- Monochlorure d'iode : ICl Merck Anal.

Conservation identique à celle de IBr .

- Quinoléine : $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ Merck (repurifié)
- Quinaldine (2 Me Quinoléine) : $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ Fluka-purum repurifié.
- 6 Me Quinoléine : $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}$ Fluka purum (resublimé)
- 2 Cl Quinoléine : $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}$ Fluka purum (resublimé)

Remarque : Toutes ces bases sont conservées à l'abri de la lumière et en l'absence d'humidité.

IV. B. CONDITIONS GENERALES DE TRAVAIL

Les acides de Lewis employés ainsi que les bases (les quinoléines) sont très sensibles à l'humidité de l'air, s'hydrolysent en se décomposant ainsi très rapidement.

En vue d'éviter ces inconvénients, la manipulation de ces acides et bases est effectuée en atmosphère aussi anhydre que possible.

Elle nécessite l'emploi de boîtes à gants préalablement séchées à l'aide de P_2O_5 et par une circulation interne forcée de l'air au travers de cartouches de silicagel et de KOH .

Le sas de la boîte à gants était lui purgé plusieurs fois à

l'azote (ce dernier préalablement séché sur des tours de silicagel et d' H_2SO_4).

On est parvenu à travailler dans une atmosphère dont l'humidité relative n'excédait pas 1,2%.

IV. C. ETUDE DE COMPLEXES EN SOLUTION

IV. C1. INTRODUCTION

Une étude thermodynamique et dipolaire de complexes en solution implique la connaissance préalable du milieu réactionnel. Il est donc indispensable d'entreprendre d'abord un examen conduisant à :

- 1°) la mise en évidence des complexes dans le milieu de réaction.
- 2°) la vérification de la stoechiométrie et la nature des complexes étudiés.
- 3°) la stabilité des solutions à la température de travail.

Pour toutes les déterminations physico-chimiques (spectroscopie, UV, calorimétrie de réaction, moments dipolaires) que nous avons entreprises, les complexes ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone séché.

Comme l'ont déjà montré certains auteurs [17], il est intéressant d'étudier ces complexes et en particulier ceux du type $(n, a\sigma)$ dans des solvants aussi inertes que possible.

De plus, bien que la faible solubilité puisse constituer un inconvénient à première vue, elle permet d'éviter une éventuelle dimérisation du complexe. Enfin, les valeurs des constantes d'équilibre déterminées en solutions diluées nous permettent d'appliquer avec une bonne approximation les relations thermodynamiques valables dans le cas de solutions idéales.

IV. C2. MISE EN EVIDENCE DES COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS ET DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN SOLUTION

IV.C2.1 Méthode de l'apparition des points isosbestiques dans les spectres expérimentaux.

Définition et rappel :

Un point isosbestique : λ_{pi} , est un point d'intersection commun d'au moins trois courbes successives d'extinction où les coordonnées E et λ restent inchangées.

M.D. Cohen et Coll. [18] ont montré mathématiquement que pour une longueur d'onde particulière λ_{pi} , l'extinction pour un système chimique à l'équilibre en solution, est indépendante du degré d'avancement de la réaction.

C'est sur cette propriété que repose la condition générale pour l'apparition d'un point isosbestique :

$$|E(p)|_{\lambda_{pi}} = \text{constante} \quad (3)$$

E est l'extinction mesurée à une longueur d'onde λ .

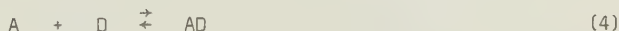
p est un paramètre caractéristique du déroulement de la réaction étudiée.

Certains auteurs [19], [20] ont montré que ce paramètre peut être :

- 1) la concentration des produits de départ au début de la réaction,
- 2) la température de réaction θ ,
- 3) la durée de la réaction t.

Dans le cas des réactions étudiées à l'équilibre, p est par exemple la concentration au début de la réaction du n^{ième} produit de départ dont la variation déplace l'équilibre en maintenant constant les n-1 autres produits restant de départ.

Considérons un équilibre du type :



dont la constante est :

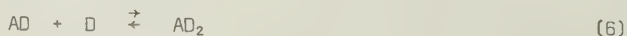
$$K = \frac{|AD|}{|A| \cdot |D|} \quad (5)$$

Les conditions d'apparition d'un point isosbestique pour un tel équilibre en solution sont les suivantes :

- 1) La loi de Lambert-Beer doit être rigoureusement valable, ce qui signifie que les solutions doivent être suffisamment diluées de sorte que dans la loi d'action de masse, on puisse remplacer les activités par les concentrations.
- 2) Les spectres d'absorption doivent se rapporter à des systèmes à l'équilibre.
- 3) La concentration totale d'un des constituants du complexe étudié (A par exemple) doit être constante et en défaut. A, dans l'équation (2), peut exister sous des espèces différentes : A, AD, AD₂, ... AD_n dans le cas de n équilibres coexistants.
- 4) Les quantités croissantes de l'autre constituant libre, D, conduisant à la formation du complexe AD, qui sont ajoutées, ne doivent pas absorber les radiations dans le domaine spectral considéré et les rapports de concentrations A₀ et D₀ de la solution de départ peuvent conditionner le déplacement de l'équilibre.
- 5) Certaines conditions doivent être remplies entre les coefficients d'extinction et de transformation stoechiométriques des composants qui participent à l'équilibre. [18]

Remarque :

- a) Dans le cas de l'équilibre (4), on observe l'apparition d'un point isosbestique; ce dernier constitue la preuve de la coexistence de deux partenaires de réaction A et AD dont la somme des concentrations est constante (D_{libre} n'absorbe pas à la longueur d'onde λ_{ip}).
- b) Dans le cas de la présence simultanée à côté de la réaction (4) d'un second équilibre conduisant à la formation d'un complexe d'une autre stoechiométrie :



On observe alors deux points isosbestiques provenant des espèces coexistantes :

1er) A et AD

2ème) AD et AD₂

Ainsi, l'apparition de n points isosbestiques implique la présence simultanée de $n + 1$ espèces coexistantes en solution (ceci dans le cas où les conditions 1) à 5) énoncées ci-dessus sont remplies).

Enfin, l'existence ou l'absence du point isosbestique constitue une base permettant de distinguer, entre les systèmes en solution, ceux pour lesquels les compositions sont définies par un seul paramètre réactionnel, de ceux requérant plus d'un paramètre.

IV.C2.2 Méthode des variations continues de Job.

Cette méthode permet de déterminer la composition d'un complexe en solution. Il a été montré [21] que si une propriété physique (grandeur intensive) passe par un extrêmu pour un mélange d'une certaine composition, il y a la formation d'un complexe dont la formule correspond précisément à la composition de l'extrêmu.

De plus, la condition nécessaire et suffisante pour que la composition correspondant à l'extrêmu de la propriété mesurée ne varie pas si l'on modifie les concentrations des deux solutions mères, respectivement d'accepteur et de donneur, est que ces deux solutions soient pour chaque essai équimolaire.

IV. C.3 RESULTATS EXPERIMENTAUXIV.C3.1 Détermination des points isosbestiques

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Beckmann DB-G. Un exemple est illustré dans la figure IV.1 relative au complexe 2 Me-Quinoléine-IBr où l'on note la présence d'un point isosbestique à 435 nm.

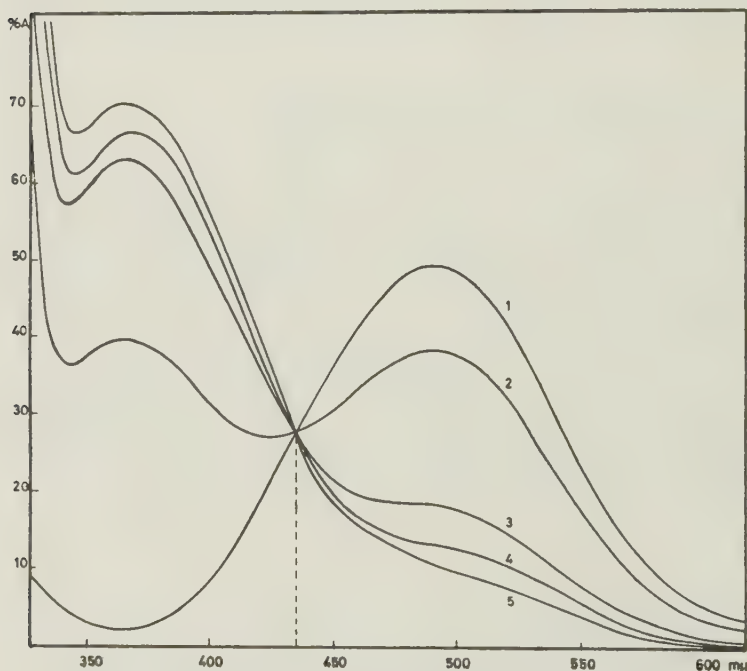


Fig. IV.1. Spectres expérimentaux du complexe 2 méthyl quinoléine - IBr dans CCl_4 .

1) $C_{\text{IBr}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (constante)

2) $C_{2\text{MeQ}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

3) $C_{2\text{MeQ}} = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

4) $C_{2\text{MeQ}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

5) $C_{2\text{MeQ}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$d = 1 \text{ cm.}$

Les points isosbestiques obtenus expérimentalement sont consignés dans le tableau IV.1.

$\lambda_{\text{Point isosbestique}} [\text{m}\mu]$	I_2	IBr	ICl
Quinoléine	478	428	390
2 Me-Quinoléine	485	435	398
6 Me-Quinoléine	475	428	*
2 Cl-Quinoléine	Aucun	443	400

Tableau IV 1 : Les points isosbestiques.

*) Le point isosbestique relatif au complexe 6 MeQ-ICl ne peut être observé, le donneur absorbant dans le domaine du complexe.

IV.C3.2 Détermination de la composition.

On enregistre un certain nombre de spectres visibles de mélanges de composition variable d'accepteurs et de donneurs en solution dans CCl_4 . Ces mélanges sont préparés à partir de deux solutions mères respectivement de donneurs et d'accepteurs, de sorte à balayer le domaine des fractions molaires de 0 à 1.

La connaissance des variations des maxima d'absorption de l'accepteur dans le cas des complexes étudiés, permet d'établir les diagrammes de Job, dont l'abscisse des extréma nous donne directement la stoechiométrie du complexe présent en solution.

Conditions expérimentales :

1. Les concentrations des solutions mères de donneurs et d'accepteurs sont :

$$c_{\text{donneur}} = c_{\text{accepteur}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

2. Les solutions sont thermostatées à la température $\theta = 25^\circ\text{C}$.

3. L'épaisseur de la cuve du spectrophotomètre est : 1 [cm].

4. Les solutions de fractions molaires $0 \leq X \leq 1$ sont préparées juste avant l'enregistrement des spectres.

Un exemple relatif au complexe IBr-6 Méthyl-Quinoléine est illustré dans la Fig. IV.2.

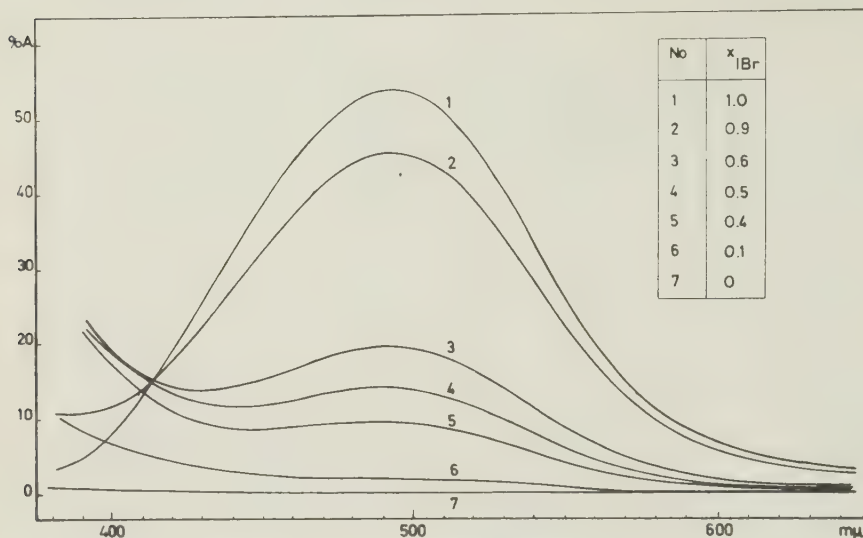


Fig. IV.2. Spectres expérimentaux du complexe 6 méthyl quinoléine - IBr dans CCl_4

Les grandeurs mesurées sont consignées dans le tableau suivant :

Complexe	6 Methyl-Quinoléine-IBr	
$x_{\text{accepteur}}$	A %	ΔA %
0	0	0
0,1	1,80	3,57
0,4	9,58	11,90
0,5	13,97	12,88
0,6	20,12	12,10
0,9	45,36	2,97
1,0	53,70	0

Tableau IV.2. Absorbance et variation de l'absorbance en fonction des fractions molaires des mélanges de solutions 6 Me-Quinoléine et IBr dans CCl_4 à $\theta = 25^\circ C$. ΔA % : écart par rapport à la droite $x_A A_A$.

Cette étude a été étendue à d'autres complexes de la série D-XY et la confirmation de la stoechiométrie 1:1 de ces complexes en solution dans CCl_4 est illustrée dans les Fig. IV.3, IV.4, IV.5.

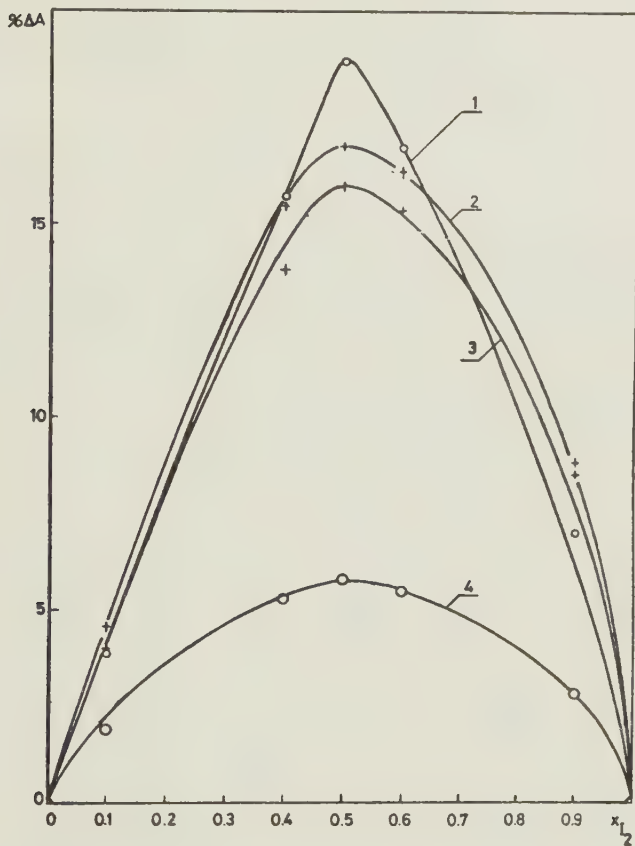


Fig. IV.3.

1. Complexe : Quinolène - I_2
2. " : 2 Méthyl-Quinolène - I_2
3. " : 6 Méthyl-Quinolène - I_2
4. " : 2 Chlore-Quinolène - I_2

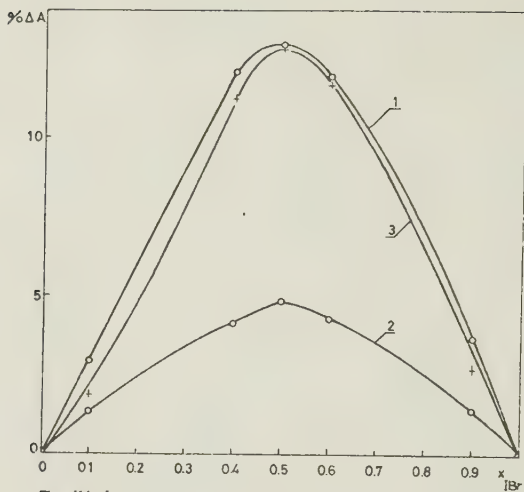


Fig. IV.4.

1. Complexe : Quinoléine - IBr
2. " : 2 Méthyl-Quinoléine - IBr
3. " : 6 Méthyl-Quinoléine - IBr

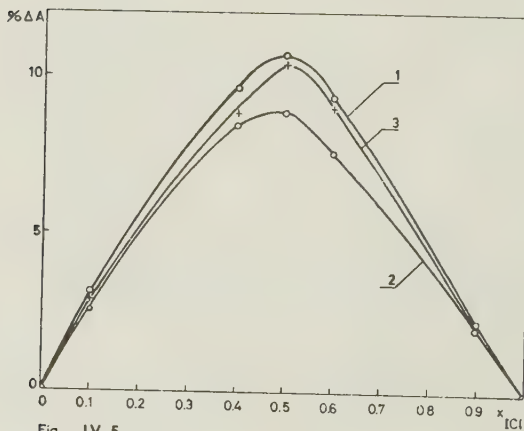


Fig. IV.5.

1. Complexe : Quinoléine - ICl
2. " : 2 Méthyl-Quinoléine - ICl
3. " : 6 Méthyl-Quinoléine - ICl

Remarque : Les courbes de Job n'ont pu être établies pour les complexes 2 Cl-Quinoléine-IBr et 2 Cl-Quinoléine ICl en solution dans CCl_4 . En effet, les variations de la propriété considérée (absorption dans le visible) sont trop faibles pour être significatives.

IV.C.4 VERIFICATION DE LA NATURE DES COMPLEXES

La présence d'un complexe à transfert de charge est caractérisée par un accroissement de la fréquence de la bande de transfert de charge par rapport à celle de l'accepteur.

Certains auteurs [22], [23], [24] ont observé ces accroissements caractéristiques pour des complexes analogues à ceux que nous avons étudiés.

La confirmation du caractère de transfert de charge est donnée par les grandeurs spectroscopiques que nous avons observées et consignées dans le tableau ci-dessous :

	$\lambda_{\text{max}}^* [\text{nm}]$	$\Delta\nu [\text{cm}^{-1}]$
I_2	517	
IBr	491	
ICl	460	
$\text{I}_2 - \text{Q}$	420	4467
$\text{I}_2 - 2 \text{ Me Q}$	428	4022
$\text{I}_2 - 6 \text{ Me Q}$	416	4696
$\text{I}_2 - 2 \text{ ClQ}$	(353)	(8986)
IBr - Q	359	7489
IBr - 2 Me Q	370	6661
IBr - 6 Me Q	358	7566
IBr - 2 Cl Q	347	8452
ICl - Q	-	-
ICl - 2 Me Q	-	-
ICl - 6 Me Q	-	-
ICl - 2 Cl Q	345	7246

Tableau IV.3

* En solution dans CCl_4

Q : Quinoléine

V. METHODE DE PREPARATION ET ETUDE AUX RAYONS X

V. A. METHODE DE PREPARATION

La plupart des complexes EDA que nous avons étudiés en solution ont pu être isolés.

La synthèse proprement dite est assez simple et est commune à tous ces complexes. La méthode consiste à ajouter, par petites quantités et sous agitation, une solution de 0.1 M d'accepteurs à une solution correspondante de donneur. Le complexe formé précipite sous forme d'une masse très fine.

Les solvants peuvent être le tétrachlorure ou l'heptane. En règle générale, la synthèse doit être effectuée dans un solvant non polaire.

Pour des raisons que nous avons déjà exposées sous IV.1, il convient de préparer ces complexes en l'absence d'humidité dans une boîte à gants aussi anhydre que possible.

La purification, plus particulièrement la cristallisation, présente de grandes difficultés. On a de plus constaté que certains complexes, notamment 2 Me-Quinoléine-IBr et 2 Me-Quinoléine ICl, sont instables et se décomposent après quelques heures déjà en une masse sirupeuse et visqueuse et non identifiée, de couleur brune foncée. Cette décomposition intervient systématiquement après plusieurs essais de synthèse et ceci même en conservant la produit obtenu en l'absence d'humidité et de lumière.

V.B. ETUDE D'UN COMPLEXE CRISTALLIN :

V.B.1 Analyse élémentaire

Nous sommes parvenus à isoler sous forme cristalline et à purifier un des complexes étudiés en solution : il s'agit du composé 2 Cl-Quinoléine-ICl, ce qui nous a permis de pousser plus loin les investigations.

Certains résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Etat solide		Analyse élémentaire				
			% C	% H	% N	% Cl	% I
2 Cl-Quinoléine-ICl	jaune	calculé	33,16	1,85	4,30	21,75	38,93
	PF = 108 - 112°C	trouvé*	33,24	2,12	4,29	21,65	39,01

Tableau V.1 Analyse et point de fusion du complexe 2 Cl-Quinoléine-ICl.

*) L'analyse élémentaire a été effectuée par le Dr. K. Eder, Ecole de Chimie, Genève.

Les valeurs trouvées lors de l'analyse élémentaire permettent de mettre en évidence deux faits :

1. Nous sommes en présence d'un seul complexe.
2. A l'état solide, seule la stoechiométrie 1:1 du complexe 2-Cl.Quinoléine existe.

V. B.2 ETUDE AUX RAYONS X

Certains auteurs parmi lesquels O. Hassel [25], [26] et C. Rørmøing [27] ont montré par diffraction des rayons X que des composés du type pyridine-ICl présentent une structure linéaire plane.

Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude semblable pour le complexe 2.Cl-Quinoléine-ICl. Cette étude a été effectuée par le Laboratoire de RX que dirige le Prof. Gerdil.

Les conclusions auxquelles a conduit l'examen aux rayons X sont les suivantes :

1. La molécule de complexe est pratiquement plane. La présence d'un second cycle (Quinoléine) n'apporte aucune modification par rapport au complexe étudié par Hassel.

2. La présence d'un atome de chlore sur le cycle en position α par rapport à l'hétéroatome n'entraîne pratiquement aucune modification de la géométrie. On a ainsi conservation de la linéarité de l'axe N-I-Cl et aucune modification angulaire notable qu'aurait pu laisser prévoir la présence de l'atome de chlore fixé en position 2 sur le cycle.
3. Comme l'avait déjà observé Q. Hassel pour le complexe Pyridine-ICl, la distance de contact intermoléculaire N-I est notablement plus courte que la somme des rayons de Van der Waals pour les atomes de donneur et d'accepteur et plus élevée que la somme de rayons covalents. Quant à la distance de la liaison intramoléculaire I-Cl, elle est sensiblement allongée par rapport à celle de I-Cl libre.

COMPLEXE	Contact intermoléculaire [Å]	Rayons de Van der Waals [Å]	Rayons covalents [Å]	longueur liaison ICl-intramoléculaire [Å]	longueur ICl libre [Å]
Pyridine-ICl	N-I 2,29	3,65	2,03	2,51	2,32 [27]
2 Cl-Quinoléine-ICl	N-I 2,43	3,65	2,03	2,44	2,32 [28]

Tableau V.2 Données structurales pour des complexes halogènes cristallins.

En analysant les valeurs du tableau ci-dessus, on observe :

- a) une liaison de contact intermoléculaire plus "lâche" dans le complexe 2 Cl-Quinoléine-ICl que dans le composé Py-ICl.
- b) un allongement moins important de la liaison I-Cl intramoléculaire du premier complexe précité sous a) par rapport à celui du second.

Remarque : Ces quelques observations sur les données structurales relatives aux distances des liaisons dans ces deux complexes constituent une base préliminaire pour l'appréciation de la force relative du complexe étudié d'une part et de l'importance du transfert de charge (force du donneur) d'autre part.

De plus, elles permettent de confirmer que les liaisons à transfert de charge dans les complexes étudiés ont un caractère intermédiaire entre la liaison covalente et la liaison de Van der Waals.

VI. ETUDE THERMODYNAMIQUE

VI.A CALORIMETRIE

VI.A1 PRINCIPE

Les courbes température-temps enregistrées au cours de l'étude des réactions de type $A + D \rightarrow AD$ en solution dans un calorimètre permettent de déterminer les quantités de chaleur dégagée.

L'appareil utilisé pour la détermination des effets thermiques est le calorimètre de réaction LKB 8700 (LKB, Broma-Suède). Il s'agit d'un calorimètre isopéribolique (à jaquette isothermique). Cet instrument permet de déterminer avec une grande précision les effets thermiques résultant de l'interaction directe de deux constituants dont l'un au moins doit être à l'état liquide ou en solution. Un dispositif expérimental approprié permet de faire réagir les deux constituants à la même température.

Les techniques de mesure, d'évaluation des effets thermiques et de leur correction ont déjà été développées antérieurement [29].

La variation de température engendrée par une réaction chimique est détectée par une thermistance et enregistrée en continu à l'aide d'un enregistreur Sargent-Welch, modèle SRC.

Il convient de remarquer que l'utilisation d'un tel calorimètre est limitée en température et en effet thermique dans des domaines qui sont précisés ci-dessous. D'autre part, la cinétique de la réaction étudiée est à prendre en considération; on constate une diminution de la qualité de la mesure d'un effet thermique accompagnant une réaction, si la durée de cette dernière est supérieure à une durée de l'ordre de 5 minutes. (Ce laps de temps dépend de la construction du calorimètre).

VI.A1.1 Caractéristiques du calorimètre LKB 8700

Domaine des mesures :

Pour l'effet thermique : $0,01 \text{ [cal]} \leq Q \leq 30 \text{ [cal]}$

Pour la variation de température : $10^{-4} \text{ [}^\circ\text{C]} \leq \Delta\theta \leq 0,3 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Limite de sensibilité : $0,01 \text{ [cal]}$ ou $10^{-4} \text{ [}^\circ\text{C]}$

Domaine de température autorisé par la thermistance pour avoir un maximum de sensibilité : $5 \leq \theta \leq 40$ [°C]

Stabilité du bain thermostatisé : ± 0.001 [°C] pour autant que la température du local ne varie pas plus de $\pm 0,5$ [°C], ce qui implique un local climatisé.

VI.A1.2 Remarque sur les mesures calorimétriques

Appareillage : - Les réactions ont lieu dans un récipient de 100 cc.

- Le composé ajouté est conservé dans une ampoule scellée de 1 cc.

Les domaines de concentrations initiales respectives des composants des complexes (valeur arrondie) intervenant lors de mesures calorimétriques qui sont consignées dans le tableau suivant :

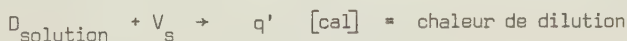
Donneurs	Accepteurs	Conc. [mol/l]	
Quinoléine	I ₂	Donneurs	Accepteurs
2 Me-Quinoléine	IBr	0.5-3·10 ⁻³	5·10 ⁻³
6 Me-Quinoléine	ICl		

Tableau VI.1

VI.A2 CORRECTIONS A APPORTER AUX MESURES CALORIMETRIQUES

Lors de la détermination de l'effet thermique accompagnant la formation du composé AD en solution, on fait réagir les constituants A et D, chacun d'eux étant en solution dans le même solvant.

Il convient donc de tenir compte lors de chaque mesure calorimétrique de l'effet thermique dû à la dilution. Pour cela, nous avons déterminé pour chaque complexe étudié, l'effet thermique résultant de la transformation suivante :



V_s = volume de solvant (dans notre cas : CCl_4) correspondant à celui de la solution de A (accepteur) : 95 cc.

D_{solution} = solution de donneur : concentration : 400 mM dans CCl_4 .

Les résultats obtenus sont les suivants :

Pour les solutions où D : quinoléine, 2 Méthyl-Quinoléine et 6 Méthyl-Quinoléine, l'effet thermique de dilution mesuré est légèrement exothermique et de l'ordre de 0,01 [cal] (limite de sensibilité), donc inférieur à 1% de l'effet thermique global q, dû à la formation des complexes $D \cdot XY$ (où D sont les bases citées ci-dessus et XY respectivement I_2 , IBr et ICl).

Ainsi, pour ces complexes, nous avons pu négliger la chaleur de dilution du donneur dans le calcul ultérieur des grandeurs ΔH_C^0 et K_C à partir de la chaleur de réaction q.

Il en a été toutefois différemment pour les complexes du type DXY où D est 2 Cl-Quinoléine.

Dans ce cas, les valeurs obtenues consignées dans le tableau VI.2 nous montrent que les chaleurs de dilution de solutions de 2 Cl-Quinoléine 400 mM dans CCl_4 sont endothermiques, donc de signe opposé à l'effet thermique, dû à la formation des complexes et ceci de façon non négligeable.

sol. 400 [mM] 2 Cl-Quinoléine [mL]	mmoles 2 Cl-Quinoléine	CCl_4 [mL]	q' [cal]
0,259	0,104	95	0,022
0,384	0,153	95	0,038
0,463	0,185	95	0,047
0,535	0,214	95	0,046
0,639	0,256	95	0,061
0,761	0,304	95	0,074

Tableau VI.2 Chaleur de dilution q' de solutions 2 Cl-Quinoléine 400 mM dans 95 cc CCl_4 à $\theta = 25^\circ C$.

La régression linéaire des chaleurs de dilution mesurées en fonction du nombre de moles de donneurs présente une bonne corrélation.

Ainsi, pour le complexe 2 Cl-Quinoléine, les corrections dues à l'effet de dilution sont calculées à l'aide de la relation : $q' = 0,244 x - 0,00167$.

où : q' = effet thermique dû à la dilution [cal] qui apporte une correction acceptable à l'effet thermique global et qui permet de connaître avec plus de précision la chaleur réelle de formation des complexes 2 Cl-Quinoléine.XY.

x = nombre de mmoles de donneur.

VI.A3 RESULTATS

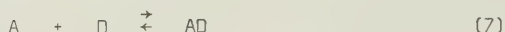
Les valeurs expérimentales des effets thermiques q , ainsi que les quantités de réactifs et les volumes correspondants sont consignés dans les tableaux A.VI.1 à A.VI.11 de l'annexe.

VI.B DETERMINATION SIMULTANEE DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE ET DE LA VARIATION D'ENTHALPIE DES COMPLEXES EN SOLUTION.

VI.B1 EXPLOITATION DES MESURES DE CHALEURS DE REACTION EN VUE DE DETERMINER ΔH_C^0 , K_C (ΔG^0) ET ΔS^0

Connaissant les concentrations initiales de donneurs $[D_0]$ et d'accepteurs $[A_0]$ ainsi que l'effet thermique q résultant de l'interaction des donneurs et accepteurs précités, il est possible de déterminer simultanément la variation d'enthalpie ΔH_C^0 accompagnant la formation d'un complexe en solution, ainsi que sa constante d'équilibre K_C .

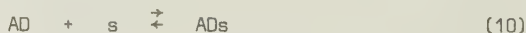
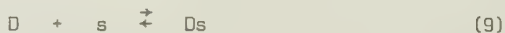
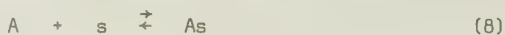
Bien qu'elle soit d'application générale, la méthode de détermination simultanée de K_C et ΔH_C^0 implique certaines restrictions. Les conditions expérimentales de validité de cette méthode relative à un équilibre du type :



sont les suivantes :

1) Chacune des formes, A, D et AB (Accepteur, donneur et complexe) est en solution, bien que cela ne figure pas expressément.

2) Le solvant s est inerte : d'où absence de réaction compétitive du type :



3) Un seul équilibre chimique de stoechiométrie 1:1 est présent en solution.

4) Le complexe AD doit être stable (absence de réaction secondaire).

La constante régissant l'équilibre (7) est la suivante :

$$K_C = \frac{a_{AD}}{a_A \cdot a_D} = \frac{\gamma_{AD}}{\gamma_A \cdot \gamma_D} \cdot \frac{[AD]}{[A][D]} \quad (11)$$

où : a_A, a_D, a_{AD}
 $\gamma_A, \gamma_D, \gamma_{AD}$ } sont respectivement les activités et les coefficients d'activités des constituants A, D et AD.

$[A]$, $[D]$ et $[AD]$ sont les concentrations de A, D et AD à l'équilibre.

K_C : constante d'équilibre $[l/mole]$.

Comme indiqué ci-dessus, les réactions chimiques étudiées lors de la formation d'un complexe ont lieu dans des solvants inertes et en solutions diluées, ce qui nous permet d'introduire l'hypothèse simplificatrice [31], [32] suivante :

γ_A , γ_D et γ_{AD} tendent vers l'unité. La relation (11) devient alors :

$$K_C = \frac{[AD]}{[A][D]} \quad (12)$$

De plus, nous savons que :

$$[A_o] = [A] + [AD] \quad (13)$$

$$[D_o] = [D] + [AD] \quad (14)$$

Les concentrations ayant un indice o, se rapportent à l'état initial (avant la réaction).

Les concentrations sans indice o se réfèrent à l'état d'équilibre.

En portant dans (12), les valeurs de $[A]$ et $[D]$ tirées de (13) et (14), on obtient :

$$K_C [AD]^2 - (K_C [A_o] + K_C [D_o] + 1) [AD] + K_C [A_o][D_o] = 0 \quad (15)$$

Enfin, nous avons les deux relations suivantes :

$$n_{AD} = [AD] V \quad (16)$$

$$\text{et} \quad q = n_{AD} \cdot \Delta H_C^0 \quad (17)$$

où : n_{AD} = nombre de moles de complexe à l'équilibre

V = Volume total de la solution $[l]$

q = effet calorifique dû à la formation du complexe $[cal]$

ΔH_C^0 = variation d'enthalpie accompagnant la formation du complexe AD en solution [Kcal/mole].

En combinant les équations (16) et (17), on tire $[AD]$ que l'on introduit dans (15). On obtient alors la relation suivante :

$$(\Delta H_C^0)^2 V^2 [A_0] [D_0] - (\Delta H_C^0) \cdot V \cdot q \cdot ([A_0] + [D_0] + 1/K_C) + q^2 = 0 \quad (18)$$

Soit j , le nombre des différents rapports des quantités de donneur et d'accepteur conduisant à un même équilibre avec AD, le problème revient donc à résoudre un système de j équations (18) à deux inconnues (K_C et ΔH_C^0).

Pour résoudre ce système, nous avons choisi de passer par la méthode des moindres carrés. On admet que le meilleur couple de valeurs (ΔH_C^0 et K_C) est celui par lequel la fonction U définie ci-dessous est minimum.

$$U(K_C, \Delta H_C^0) = \sum_{j=1}^N \left[q_j(\text{mesuré}) - q_j(\text{calculé}) \right]^2 \quad (19)$$

En introduisant la valeur $q_j(\text{calculé})$ de (17) dans (19), on obtient :

$$U(K_C, \Delta H_C^0) = \sum_{j=1}^N \left[q_j(\text{mesuré}) - n_{ADj} \cdot \Delta H_C^0 \right]^2 \quad (20)$$

Alors que J.J. Christensen et coll. [33] ont recouru à la méthode faisant intervenir la différentielle totale, il nous a paru plus simple, dans notre cas, de minimiser la fonction $U(K_C, \Delta H_C^0)$ en maintenant provisoirement constante la valeur de K_C . Ainsi la valeur de ΔH_C^0 qui rendra U minimum est donnée en résolvant l'équation :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial (\Delta H_C^0)} \right)_{K_C} = 0 \quad (21)$$

Le calcul conduit à la relation suivante :

$$\Delta H_C^0 = \frac{\sum_{j=1}^N q_j n_{ADj}}{\sum_{j=1}^N n_{ADj}^2} \quad (22)$$

Pratiquement, le problème est résolu de la façon suivante :

1) On introduit d'abord dans l'équation (15) à côté des valeurs expérimentales $|A_o|_j$, $|D_o|_j$, des valeurs arbitraires de K_C et on calcule les valeurs de $|AD|_j$. On remarque que l'une des solutions de l'équation doit être éliminée, car elle conduit à une valeur de ΔH_C^O qui n'a pas de signification physico-chimique. La solution à retenir, justifiée sous VI.B2, doit satisfaire à la condition :

$$\Delta H_C^O > h \quad \text{où} : h = \frac{a}{n} \quad (23)$$

avec n = nombre de mole de constituant en défaut (n_A ou n_D).

Ainsi, une valeur arbitraire de K_C conduit pour j couples $[A_o]$, $[D_o]$ à j valeurs de $[AD]$ et n_{AD} (Relation (16))

2) En introduisant, dans la relation (17), les valeurs de n_{AD} trouvées sous 1), on détermine la valeur correspondante de ΔH_C^O pour une valeur de K_C choisie arbitrairement.

3) On calcule enfin, la valeur de U grâce à la relation (20) en introduisant les valeurs expérimentales q_j et les valeurs ΔH_C^O et n_{ADj} calculées ci-dessus.

4) On effectue un balayage du domaine des valeurs arbitraires de K_C dans lequel on peut raisonnablement s'attendre à rencontrer la vraie valeur de K_C . Ceci est réalisé en faisant varier la valeur de K_C selon un certains pas. On obtient ainsi un ensemble de valeurs de $U_i (K_{Ci}, \Delta H_{Ci}^O)$ dont le minimum, s'il existe, permet de déceler le meilleur couple $(K_C, \Delta H_C^O)$. La précision de K_C et ΔH_C^O peut encore être améliorée par affinement du pas sur K_C . Pour mener à bien les calculs conduisant à la détermination simultanée K_C et ΔH_C^O , nous avons dû recourir à l'ordinateur. *)

*) Les programmes de recherche simultanée de K_C et ΔH_C^O par oscillations successives autour du minimum ont été écrits par Mlle Nadia Magnenat du Département de Chimie Physique que nous remercions vivement.

Il convient de remarquer que notre méthode de résolution s'applique bien au système relativement simple de j équations, par le fait qu'il ne comporte que deux inconnues : ΔH_C^0 et K_C .

A partir de 3 inconnues, il faut recourir à des méthodes de résolution plus sophistiquées telles que celle proposée par A.H. Rosenbrock [34].

Les valeurs de K_C et ΔH_C^0 résultant de la minimisation, ainsi que les valeurs de ΔG^0 et ΔS^0 calculées, sont consignées dans le tableau VI.3

Notons enfin, que notre méthode de résolution propre à un système d'équations à deux inconnues conduit à des résultats qui sont en parfait accord avec ceux que l'on obtient par l'une des méthodes plus générales mentionnées ci-dessus. [34]

Complexe	$-\Delta H^{\circ} [\text{Kcal/mole}]$	$K_c [\ell/\text{mole}]$	$-\Delta G^{\circ} [\text{Kcal/mole}]$	$-\Delta S^{\circ} [\text{cal/mole}^{\circ}\text{K}]$
Q•I ₂	8,28(7,22*)	87,7(114,6*)	2,65(2,82*)	18,86(14,75*)
Q•IBr	12,37	9474,3	5,42	23,31
Q•ICl	15,32	5654,6	5,12	34,22
2 Me-Q•I ₂	3,77	211,8	3,17	2,0
2 Me-Q•IBr	12,95	1023,2	4,11	29,66
2 Me-Q•ICl	16,94	3792,7	4,88	44,45
6 Me-Q•I ₂	7,65(7,76*)	146,1(185,0*)	2,95(3,08*)	15,73(15,70*)
6 Me-Q•IBr	13,30	4375,3	4,97	27,95
6 Me-Q•ICl	15,91	5877,2	5,14	36,11
2 Cl-Q•I ₂	**))	**))		
2 Cl-Q•IBr	1,41	243,2	3,26	- 6,2
2 Cl-Q•ICl	8,56	246,6	3,26	17,8

Tableau VI.3 Fonctions thermodynamiques relatives à la formation du complexe
EDA en solution dans CCl₄, à $\theta = 25^{\circ}\text{C}$

*) Valeurs obtenues par V.G. Krishna et Coll. J.Am.Chem.Soc. 90, 1700 (1968)

**) Les valeurs de K et ΔH pour le complexe 2 Cl-Quinoléine•I₂ n'ont pu être calculées. L'effet thermique accompagnant la formation du complexe est trop faible pour être déterminé expérimentalement.

DISCUSSION :

Comme prévu, la présence de substituant électro-donneur (CH_3^-) sur la quinoléine entraîne, quel que soit l'accepteur, une augmentation de la stabilité du complexe formé. Au contraire, un substituant électro-attracteur diminue la stabilité. Aussi les valeurs des constantes K_c obtenues confirment-elles les prévisions théoriques.

De plus, les complexes étudiés étant essentiellement du type $n-\sigma^*$, il existe une relation linéaire entre l'enthalpie de formation et la constante d'acidité des donneurs : $\text{p}K_a$; cf. figure VI.1.

Cette corrélation nous permet de localiser la valeur du $\text{p}K_a$ de la 2 Cl-Quinoléine qui n'est pas mentionnée dans la littérature.

Bien que la basicité de la Quinoléine portant un substituant électro-donneur en ortho soit plus élevée que celle du dérivé méthylé en position 6, on observe une meilleure stabilité de ce dernier lorsqu'il est complexé avec IBr et ICl. Ceci peut s'expliquer par l'empêchement stérique que rencontrent les accepteurs face aux donneurs substitués en ortho.

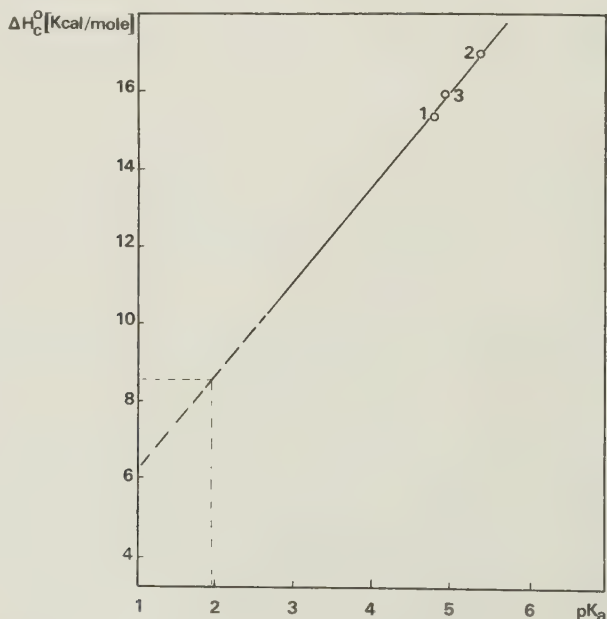


Figure VI.1 1 Quinoléine-ICl

2 2Me-Quinoléine-ICl

3 6Me-Quinoléine-ICl

VI.B2 INTERET DE LA DETERMINATION SIMULTANEE DE K_C ET ΔH_C^0 PAR CALORIMETRIE

Cette technique de détermination simultanée de K_C et ΔH_C^0 présente des avantages sur les méthodes spectroscopiques fréquemment utilisées.

D'abord, la variation d'enthalpie ΔH_C^0 calculée est directement proportionnelle à la grandeur physique mesurée, en l'occurrence l'effet thermique q dû à la formation du complexe.

Ensuite, nous voyons que les techniques spectroscopiques sont des méthodes indirectes de détermination de la valeur ΔH_C^0 . Cette dernière nécessite en effet, la connaissance de la constante d'équilibre K_C à deux températures. La grandeur ΔH_C^0 ainsi obtenue, n'a plus exactement la même signification que celle définie plus haut; elle ne correspond effectivement plus à la variation d'enthalpie de formation à une température θ .

De plus, la calorimétrie permet de voir immédiatement si la réaction étudiée conduit à un équilibre ou à une transformation complète.

Ainsi, pour une réaction du type (7), les 3 cas qui peuvent se présenter sont consignés dans le tableau VI.4

Cas		Signification
1) $\Delta H_C^0 < h$	$n_{AD} > n$	Pas de signification. Solution à rejeter.
2) $\Delta H_C^0 = h$	$n_{AD} = n$	$A + D \rightarrow AD$ Transformation complète (pas d'équilibre).
3) $\Delta H_C^0 > h$	$n_{AD} < n$	$D + D \rightleftharpoons AD$ Equilibre

Tableau VI.4 n est défini précédemment, cf. relation (23).

Enfin, il semble bien, comme l'ont montré D. Neerink et coll. [30] que la détermination de ΔH_C^0 à partir des variations de la constante d'équilibre en fonction de la température (obtenues par spectroscopie) constitue une méthode pouvant être entachée d'erreurs, dues entre autres, aux effets des propriétés

de l'absorption, de la température et de la largeur de la fente.

Après avoir souligné l'intérêt et les avantages de la détermination simultanée de K_C et ΔH_C^0 par voie calorimétrique (par rapport à la spectroscopie), il convient toutefois d'attirer aussi l'attention sur les inconvénients inhérent à la méthode calorimétrique.

Ces derniers peuvent être résumés comme suit :

- 1) Les mesures calorimétriques sont longues (l'équilibre thermique doit être atteint).
- 2) La calorimétrie rend compte d'un effet thermique global et ne permet pas de distinguer les effets thermiques dus aux réactions secondaires et aux dilutions, de ceux que l'on désire étudier.

VII. ETUDE DIPOLAIRE

VII.A. INTRODUCTION

La connaissance du moment de dipôle des complexes à transfert de charge permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature de ces complexes. Un certain nombre de travaux récents confirme l'importance accordée aux grandeurs dipolaires par de nombreux chercheurs [35], [36], [37], [38], [39].

Aussi, avons-nous entrepris la détermination du moment de dipôle des complexes à transfert de charge entre un donneur (base quinoléinique) et un accepteur XY (I_2 , IBr et ICl_2) en solution dans CCl_4 . Les valeurs obtenues complètent nos informations sur le caractère de la liaison donneur-accepteur dans l'état électronique fondamental des complexes en négligeant la contribution des interactions quadripôle-dipôle.

La connaissance de la constante diélectrique, de l'indice de réfraction et de la densité de solutions diluées de concentrations variables de complexes permet de connaître la polarisation d'orientation d'une part et les polarisations atomique et électronique d'autre part. Ces dernières permettent alors de calculer les moments de dipôle.

L'intérêt de ces derniers repose sur le fait qu'ils sont en relation directe avec la contribution dative des complexes dans l'état fondamental. Enfin, la connaissance du moment de dipôle permet d'estimer approximativement le pourcentage de transfert de charge. Ce calcul n'est rigoureux que si l'on peut connaître avec précision d'une part la valeur de l'intégrale de recouvrement S et la valeur de μ_0 d'autre part [relations (37) et (38)].

Comme nous le verrons plus loin, les valeurs de S prises pour le calcul du transfert de charge TC relatif aux complexes étudiés, ont été estimées à partir des valeurs de la littérature pour des complexes analogues [43] et [44]. Quant à μ_0 , il a été déterminé par la théorie classique.

VII.B. ETUDE EXPERIMENTALE

VII.B1. APPAREILLAGE

Dipolmètre : Multi-Dekamètre WTW Modèle DK06. Cellule de mesure WTW modèle MFL 1/S rhodiée.

Fréquence de travail : 2 MHz.

Les cellules sont préalablement calibrées à l'aide de liquides purifiés et séchés : C_6H_6 , C_6H_{12} , Chlorobenzène.

Densimètre : pycnomètre d'Ostwald.

Réfractomètre : Hilger et Chance, Modèle M456 pour liquide.

Ces trois déterminations physiques ϵ , v et n ont été effectuées à $\theta = 25^\circ C \pm 0,02^\circ C$. Les moments de dipôle des donneurs, accepteurs et complexes, ont été déterminés à $\pm 0,02$ Debye.

VII.B2 DETERMINATION DU MOMENT DE DIPOLE DES DONNEURS ET ACCEPTEURS

Les mesures de constantes diélectriques, des indices de réfraction et de densités ont été effectuées à $\theta = 25^\circ C$ dans CCl_4 selon une technique déjà décrite antérieurement [29].

La polarisation et la réfraction moléculaire à dilution infinie pour les molécules de donneurs et d'accepteurs ont été déterminées selon la méthode d'Halverstadt et Kumler [40], grâce aux relations suivantes :

$$\alpha^P = \left\{ \frac{\epsilon_{10} - 1}{\epsilon_{10} + 2} \left[v_{10} + \beta \right] + \frac{3v_{10}\alpha}{(\epsilon_{10} + 2)^2} \right\} \cdot M \quad (24)$$

$$\alpha^R_D = \left\{ \frac{n_{10}^2 - 1}{n_{10}^2 + 2} \left[v_{10} + \beta \right] + \frac{3v_{10}\gamma}{(n_{10}^2 + 2)^2} \right\} \cdot M \quad (25)$$

où : ϵ_{10} , v_{10} et n_{10}^2 sont respectivement les valeurs prises à dilution infinie des fonctions $\epsilon_1 = f(w)$, $v_1 = f(w)$ et $n_1^2 = f(w)$.

α , β et γ sont respectivement les ordonnées à l'origine des fonctions citées ci-dessus.

α^P = polarisation à dilution infinie.

α^R_D = réfraction moléculaire à dilution infinie = polarisation électronique : P_e

ϵ_1 = constante diélectrique de la solution

v_1 = volume spécifique de la solution

n_1 = indice de réfraction de la solution

M = masse moléculaire de l'accepteur ou du donneur

w = fraction poids de l'accepteur ou du donneur

Les moments de dipôle des donneurs et accepteurs sont calculés à l'aide de l'équation de Debye :

$$\mu = 0,22124 \sqrt{(\infty P - P'')} \quad \text{à } \theta = 25^\circ\text{C} \quad (26)$$

où : $P'' = 1,05 R_D = P_a + P_e$

P_a = Polarisation atomique estimée à $0,05 \infty R_D$

$(\infty P - P'') = \text{Polarisation d'orientation} : P_o$

μ = moment de dipôle électrique

Les valeurs des moments de dipôle des accepteurs et donneurs figurent dans le tableau récapitulatif VII 1. Les grandeurs physiques expérimentales s'y rapportant sont consignées dans les tableaux A.VII.1 à A.VII.7 de l'annexe.

Composé	ϵ_{10}	α	$V_{10} [\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}]$	β	n_{10}^2	γ	$P_{2\infty} [\text{cm}^3]$	$10^3 R_D [\text{cm}^3]$	$\mu [D]$
Iode	2,2247	0,62	0,6298	- 0,38	2,12667	0,49	35,01	31,11	0,34
Bromure d'iode	2,2243	1,03	0,6298	- 0,32	2,1258	0,30	41,3	24,7	0,86
Chlorure d'iode	2,2216	3,29	0,6314	- 2,86	2,1250	0,30	73,9	21,6	1,58
Quinoléine	2,2273	8,11	0,6298	0,24	2,1264	0,81	143,3	42,2	2,20
2 Me-Quinoléine	2,2276	6,07	0,6302	0,28	2,1268	0,72	129,6	46,8	1,98
6 Me-Quinoléine	2,2193	8,61	0,6294	0,29	2,1263	0,76	168,9	47,9	2,41
2 Cl-Quinoléine	2,2189	13,49	0,6293	0,36	2,1266	0,93	280,8	61,2	3,26

Tableau VII.1 Grandeurs expérimentales conduisant aux valeurs des moments de dipôle.

VII.B3 Détermination du moment de dipôle des complexes

Dans ce cas, les mesures des grandeurs physiques ont été effectuées sur des solutions contenant une quantité constante d'accepteurs en excès et une quantité variable de donneurs en défaut. Le mélange des solutions préthermostatées de donneurs et d'accepteurs est effectué juste avant la mesure de ϵ , ν et n , ceci en vue de supprimer la formation éventuelle de paires d'ions.

La détermination du moment de dipôle d'un complexe en solution, en équilibre avec les constituants lui ayant donné naissance implique la connaissance de la constante d'équilibre du système considéré.

Aussi, avons-nous déterminé cette grandeur par calorimétrie, (cf. chapitre VI.A et VI.B).

Ainsi, pour un complexe à l'équilibre en solution, la connaissance de la constante K , du nombre initial de mole de donneur, d'accepteur et de solvant permet, grâce aux relations suivantes, de connaître la concentration de chacune des espèces coexistant en solution :

Soit l'équilibre : $A + D \rightleftharpoons AD$ dans un solvant s inerte

Conditions initiales : $n_A^0, n_D^0, n_s, [A_0], [D_0], K$

$$\text{On a : } K = \frac{[AD]}{[A][D]} \quad (27)$$

$$\text{De plus : } [A_0] = [A] + [AD] \quad (28)$$

$$[D_0] = [D] + [AD] \quad (29)$$

En introduisant $[A]$ et $[D]$ de (28) et (29) dans (27), on obtient :

$$\frac{[AD]}{([A_0] - [AD])([D_0] - [AD])} = K \quad (30)$$

qui devient après transformation :

$$[AD]^2 - [AD]([A_0] + [D_0] + \frac{1}{K}) + [A_0][D_0] = 0 \quad (31)$$

Les solutions de l'équation du 2ème degré sont données par la relation :

$$[AD] = \frac{[A_o] + [D_o] + \frac{1}{K} \pm \sqrt{[A_o] + [D_o] + \frac{1}{K}]^2 - 4[A_o][D_o]}{2} \quad (32)$$

De plus :

$$n_{AD} = [AD] \cdot v_{tot.} \quad (33)$$

Par des relations analogues, on pourra connaître n_A , n_D ($n_s = \text{constante}$).

n_A , n_D , n_{AD} et n_s sont respectivement les nombres de moles d'accepteur, de donneur, de complexe et de solvant.

Ainsi, pour chaque complexe étudié, on connaît les valeurs des fractions molaires : f_A , f_D , f_{AD} , f_s .

Le calcul de la polarisation moléculaire des complexes à transfert de charge est dès lors rendu possible grâce aux relations suivantes :

$$P_{sol.} = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^4 \frac{M_i f_i}{d_s}}{d_s} \quad (34)$$

où ϵ_s = constante diélectrique de la solution

$d_{sol.}$ = densité de la solution

f_i = fraction de l'espèce moléculaire i à l'équilibre

M_i = Poids moléculaire de l'espèce i à l'équilibre

P_s = Polarisation totale de la solution

La polarisation moléculaire totale du complexe est calculée selon l'équation suivante : [41]

$$P_{AD} = \frac{P_s - \sum_{i=1}^3 P_i f_i}{f_{AD}} \quad \begin{array}{l} \text{L'indice } i \text{ est relatif} \\ \text{à l'accepteur, au don-} \\ \text{neur et au solvant.} \end{array} \quad (35)$$

Cette relation implique que les seuls constituants en solution sont : CCl_4 , le donneur, l'accepteur et le complexe. Les moments de dipôle ont été calculés

à partir des valeurs de P_{AD} prises à dilution infinie μP_{AD} .

Résultats : Les valeurs des moments de dipôle des complexes figurent dans le tableau récapitulatif VII.2.

Les grandeurs physiques expérimentales s'y rapportant sont consignées dans les tableaux A.VII.8 - A.VII.10 de l'annexe.

Remarque : Pour le calcul des moments de dipôle des complexes, le terme P'' (polarisation atomique et électronique) a été négligé. En effet, l'erreur commise lors de la détermination expérimentale des paramètres conduisant au terme P'' est de l'ordre de grandeur de ce dernier.

Complexe AD	$\infty P_{AD} \text{ [cm}^3\text{]}$	$\mu \text{ [D]}$
Q-I ₂	800	6,26 (6,90****)
2 Me-Q-I ₂	832	6,38 (6,90****)
6 Me-Q-I ₂	1025	7,08 (7,17****)
2 Cl-Q-I ₂	*)	*)
Q-IBr	1412	8,31
2 Me-Q-IBr	1495	8,55
6 Me-Q-IBr	2079	10,08
2 Cl-Q-IBr	**)	**)
Q-ICl	1716	9,16
2 Me-Q-ICl	2165	10,29
6 Me-Q-ICl	2775	11,65
2 Cl-Q-ICl	**)	**)

Tableau VII.2 Polarisations totales et moments de dipôle des complexes EDA

Q = Quinoléine

*)**) Il n'a pas été possible d'évaluer la polarisation de ces complexes :

*) La constante d'équilibre n'a pu être déterminée.

**) Les variations de constantes diélectriques conduisant au calcul de μ étaient trop faibles.

****) Réf. [24]

VII.B4. Calcul du % de transfert de charge

Le pourcentage de transfert de charge de la structure dative que l'on exprime par : $\%TC = (b^2 + abS)100$, est rendu possible pour un complexe à transfert de charge de stoechiométrie 1:1 en résolvant le système d'équations suivant [42]:

$$a^2 + b^2 + 2 abS = 1 \quad (36)$$

$$\mu_N = (a^2 + abS)\mu_0 + (b^2 + abS)\mu_1 \quad (37)$$

où : a et b mesurent respectivement la contribution des structures hypothétiques et datives à la liaison dans l'état fondamental du complexe.

μ_N = moment de dipôle observé du complexe

$$S = \int \psi_0 \psi_1 dV \text{ intégrale de recouvrement} \quad (38)$$

dont la valeur est estimée à :

$S = 0.30$ pour les complexes types : Base·I₂ [43]

$S = 0.40$ pour les complexes types : Base·IBr et Base·ICl [44]

μ_0 = vecteur somme des moments de dipôle du donneur et de l'accepteur dans la structure non-liante et du moment induit $\mu_{ind.}$

Ce dernier est calculé par la relation suivante [45] :

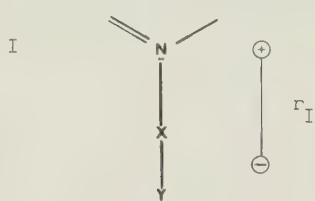
$$\mu_{ind.} = \mu \propto \frac{\epsilon_D + 2}{3 \epsilon_A r^3} (3 \cos^2 \omega - 1) \quad (39)$$

où : μ_{induit} = moment dipolaire induit par la résultante μ des moments inducteurs observés dus au donneur et à l'accepteur. On fait ici l'hypothèse simplificatrice suivante : on considère que dans tous les cas, ces derniers sont colinéaires. On admet, en effet, que le moment de dipôle des bases considérées est dû essentiellement à la paire d'électrons libres sur le noyau d'azote.

ϵ_D et ϵ_A = constante diélectrique du donneur et de l'accepteur en solution.

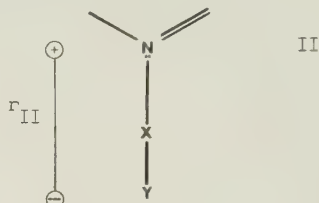
$r[\text{\AA}]$ = distance entre le centre dipolaire inducteur et le centre polarisable.

Pour les complexes impliquant un interhalogène comme accepteur, deux modèles peuvent être envisagés qui sont illustrés ci-dessous.



$$r_I = d_{\text{N-X}} + \frac{1}{2} d_{\text{X-Y}}$$

X = Iode



$$r_{II} = d_{\text{N-X}} + d_{\text{X-Y}}$$

Y = Brome ou Chlore

Modèle I : La charge négative est localisée au centre de la molécule X-Y.

Modèle II : La charge négative est localisée sur l'atome Y de la molécule XY.

Les valeurs prises en considération pour le calcul de r_I et r_{II} sont consignées dans le tableau suivant :

Complexe ^{*)}	$d_{\text{N-X}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{X-Y}} [\text{\AA}]$	Réf.	$r_I [\text{\AA}]$	$r_{II} [\text{\AA}]$
D.I ₂	2.31	2.83	[46]	3.725	
D IBr	2.26	2.66	[47]	3.59	4.92
D ICl	2.26	2.51	[48]	3.575	4.77

Tableau VII.3

^{*)} D : peut être soit Quinoléine, 2 Me-Quinoléine, 6 Me-Quinoléine.

ω = Angle entre l'axe du dipôle inducteur et la direction r (dans notre cas : $\omega = 0$).

μ = Résultante des moments dipolaires observés pour le donneur et l'accepteur [Debye].

α = Polarisabilité de l'accepteur. Celle-ci est calculée à l'aide de la relation :

$$\omega R_D = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (40)$$

où : $R[\text{cm}^3]$ Réfraction moléculaire dont les valeurs obtenues expérimentalement sont résumées dans le tableau No.VII.1.

N = Nb. d'Avogadro $6.02252 \cdot 10^{23}$ [molécules/mole]

Accepteur	$\alpha \cdot 10^{24} [\text{cc}]$
I_2	12,3
IBr	9,8
ICl	8,6

Tableau VII.4 Polarisabilité des molécules d'accepteurs.

Le terme μ_1 de la relation (37) reste à définir :

$$\mu_1 = e \cdot r \quad (41)$$

$\mu_1[D]$ = moment de dipôle pour le cas où l'on envisage un transfert de charge de complexe; μ_1 est estimé à partir de la géométrie du complexe.

$r[\text{\AA}]$ = distance entre les centres de charge. Pour le calcul de μ_1 , r peut à nouveau prendre respectivement les valeurs r_I et r_{II} définies ci-dessus, selon que le centre de charge sur la molécule d'accepteur se trouve située au milieu de la distance d_{X-Y} ou sur Y .

e = charge de l'électron = $4.8029 \cdot 10^{-10}$ [uesCGS]

Comme indiqué ci-dessus, la relation qui nous permet de calculer le pourcentage de transfert de charge (%TC) est obtenue à partir des équations (36) (37) et prend la forme suivante :

$$TC = 10^2 \cdot (b^2 + abS) = \frac{\mu_N - \mu_0}{\mu_1 - \mu_0} 100 \quad (42)$$

On remarque que la valeur %TC est calculée directement à partir des grandeurs expérimentales μ_N , μ_0 et μ_1 . Cette voie de détermination est particulièrement avantageuse, car elle n'implique pas la connaissance de a, b et S. Cette dernière grandeur ne pouvant être connue avec précision.

Le calcul de a et b (après estimation de S, cf. ci-dessus) permet d'évaluer le pourcentage du caractère ionique I, grâce à la relation proposée par J. Rose [49].

$$I = 100 \frac{b^2}{a^2 + b^2} \quad (43)$$

Les valeurs obtenues pour μ_0 , μ_1 , $(b^2 + abS)100$ et I sont consignées dans le tableau VII.5.

Bien que les valeurs des moments de dipôle des complexes :

Q-I₂, 2 Me-Q-I₂ et 6 Me-Q-I₂ (Q = Quinolésine) existent déjà dans la littérature [24], il nous a paru judicieux de les déterminer à partir de nos valeurs de constantes d'équilibre, ceci dans le but d'obtenir des valeurs comparatives.

	μ_N	μ_o^I	μ_o^{II}	μ_1^I	μ_1^{II}	I_a	I_g^{II}	b^I	b^{II}	S	%CT(I)	%CT(II)	I_I	I_{II}
Q I ₂	6.26	3.33		17.9		0.846 ⁶		0.339 ¹		0.3	20.11		13.82	
2 MeQ I ₂	6.38	3.19		17.9		0.834 ⁵		0.357		0.3	21.69		15.47	
6 MeQ I ₂	7.08	4.00		17.9		0.823 ⁶		0.362 ⁴		0.3	22.16		16.02	
Q IBr	8.31	3.75	3.33	17.25	23.6	0.728 ¹	0.799 ³	0.453 ⁵	0.360 ⁹	0.4	33.78	24.57	27.95	16.93
2 MeQ IBr	8.55	3.60	3.13	17.25	23.6	0.708 ⁵	0.784 ⁵	0.476 ⁹	0.381 ⁰	0.4	36.27	26.48	31.18	19.10
6 MeQ IBr	10.08	4.33	3.68	17.25	23.6	0.673 ³	0.741	0.551 ⁰	0.437 ⁶	0.4	44.54	32.13	42.31	25.85
Q IC ₂	9.16	4.22	4.03	16.9	22.9	0.667 ³	0.779 ²	0.501 ⁶	0.388 ³	0.4	38.96	27.19	34.75	19.89
2 MeQ IC ₂	10.29	4.28	3.85	16.9	22.9	0.617 ⁵	0.728	0.577 ⁵	0.453 ⁷	0.4	47.82	33.81	46.66	27.97
6 MeQ IC ₂	11.65	4.98	4.39	16.9	22.9	0.547	0.685 ³	0.646 ⁵	0.504	0.4	55.96	39.22	58.28	35.12

Tableau VII.5 % DE TRANSFERT DE CHARGE ET CARACTERE IONIQUE.

VIII. CONCLUSION

Bien que d'une manière générale, l'ordre des forces des accepteurs soit conforme à celui des constantes d'équilibre des complexes formés, on observe certains écarts à cette règle. En effet, il convient de considérer non seulement la force des accèpteurs, mais encore la nature stéréochimique des donneurs. Cette dernière est susceptible d'affecter les caractéristiques du site réactif par empêchement stérique. C'est ce qu'on observe par exemple dans le cas de la série : Q-ICl, 2 Me-Q-ICl et 6 Me-Q-ICl.

De plus, pour cette dernière série, il existe une corrélation entre la variation d'enthalpie ΔH_C^0 et la constante d'acidité pK_a des bases.

Toutefois, pour les complexes formés entre les mêmes bases et I_2 ou IBr, les dérivés substitués en ortho ne permettent pas d'observer une telle corrélation.

Certains auteurs [24] avaient d'ailleurs fait les mêmes observations pour des complexes analogues issus de l'interaction des dérivés ortho-substitués de la pyridine et de l'iode.

Ces observations nous conduisent à penser qu'au-delà d'un certain seuil, l'influence de la force de l'acide l'emporte sur celle de la position du substituant de la base.

Les valeurs obtenues pour les moments de dipôle et les pourcentages de transfert de charge sont en bon accord avec les prévisions dictées par la force de base et des acides (pK_a).

Pour le complexe donneur- I_2 , seul le modèle I a été envisagé (la molécule d'accepteur libre n'étant que très peu polarisée en solution).

Sur la base des valeurs de a et b consignées dans le tableau N° VII.5, nous estimons que le modèle II correspond mieux à la réalité, pour les complexes donneurs - ICl ou -IBr.

Ce point de vue est confirmé par une étude du complexe Pyridine-ICl par résonance quadripolaire nucléaire [50] qui laisse apparaître une répartition de charge qui se rapproche du modèle II.

ANNEXE

A.VI. Mesures expérimentales des effets thermiques q et quantités de réactifs et volumes correspondants.

Iode	Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V [l]	q[cal]
4,984	1,170	0,0953	0,271
4,984	1,325	0,0953	0,307
4,984	1,407	0,0953	0,313
4,968	2,352	0,0956	0,505
4,968	2,712	0,0956	0,579
4,963	3,067	0,0957	0,652

Tableau A.VI.1

IBr	Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V [l]	q[cal]
3,991	0,886	0,0952	1,017
3,989	0,906	0,0953	1,302
3,985	1,533	0,0954	1,741
3,984	1,622	0,0954	1,835
3,979	2,057	0,0955	2,294
3,975	2,488	0,0956	2,372

Tableau A.VI.2

ICl	Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V[l]	q[cal]
4,995	0,568	0,1001	0,865
4,990	0,865	0,1002	1,190
4,990	1,173	0,1002	1,755
4,985	1,313	0,1003	1,932
4,985	1,589	0,1003	2,307
4,980	1,935	0,1004	2,844
4,980	2,161	0,1004	3,208
4,975	2,332	0,1005	3,293
4,975	2,597	0,1005	3,750

Tableau A.VI.3

Iode	2 Me-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V [l]	q [cal]
4,995	0,206	0,0951	0,044
4,992	0,323	0,0952	0,062
4,981	0,748	0,0954	0,131
4,979	0,837	0,0954	0,144
4,974	1,029	0,0955	0,183
4,972	1,119	0,0955	0,194

Tableau A.VI.4

IBr	2 Me-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V [l]	q [cal]
4,980	1,600	0,0954	1,588
4,972	2,238	0,0955	2,057
4,967	2,650	0,0956	2,592
4,962	3,015	0,0957	2,753
4,960	3,162	0,0958	2,871
4,955	3,591	0,0959	3,156

Tableau A.VI.5

ICl	2 Me-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_0]$ (mole/l)	1000 $[D_0]$ (mole/l)	V [l]	q [cal]
2,494	0,837	0,0952	1,164
2,493	1,054	0,0953	1,479
2,492	1,314	0,0953	1,740
2,490	1,546	0,0954	2,118
2,489	1,749	0,0954	2,242

Tableau A.VI.6

IBr	6 Me-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_0]$ (mole/l)	1000 $[D_0]$ (mole/l)	V [l]	q [cal]
4,985	1,169	0,0953	0,345
4,982	1,407	0,0953	0,402
4,977	1,848	0,0954	0,510
4,972	2,206	0,0955	0,609
4,968	2,602	0,0956	0,707
4,968	2,602	0,0956	0,699

Tableau A.VI.7

IBr	6 Me-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V [l]	q [cal]
2,493	1,037	0,0953	1,141
2,491	1,375	0,0953	1,488
2,489	1,742	0,0954	1,835
2,488	1,941	0,0955	1,977
2,485	2,343	0,0956	2,245

Tableau A.VI.8

ICl	6 Me-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_o]$ (mole/l)	1000 $[D_o]$ (mole/l)	V [l]	q [cal]
2,496	0,668	0,0952	0,923
2,494	0,898	0,0952	1,233
2,493	1,169	0,0953	1,587
2,489	1,723	0,0954	2,265
2,488	1,841	0,0954	2,340

Tableau A.VI.9

IBr	2 Cl-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_O]$ (mole/l)	1000 $[D_O]$ (mole/l)	V[l]	q [cal]
4,983	1,390	0,0953	0,098
4,977	1,851	0,0954	0,123
4,972	2,230	0,0955	0,143
4,965	2,791	0,0957	0,179
4,961	3,094	0,0957	0,192

Tableau A.VI.10

ICl	2 Cl-Quinoléine	Mélange	
1000 $[A_O]$ (mole/l)	1000 $[D_O]$ (mole/l)	V[l]	q [cal]
4,989	0,910	0,0952	0,413
4,979	1,441	0,0953	0,584
4,979	1,666	0,0954	0,691
4,974	1,994	0,0955	0,897
4,969	2,326	0,0958	0,927

Tableau A.VI.11

ANNEXE

A.VII.1 MESURES EXPERIMENTALES CONDUISANT AUX GRANDEURS : α , β , γ , ϵ_{10} , ν_{10}
ET n_{10}^2

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
0,153	2,2248	0,62974	1,45833
0,780	2,2252	0,62950	1,45844
1,554	2,2256	0,62890	1,45857
2,360	2,2262	0,62890	1,45872
3,144	2,2266	0,62860	1,45884
3,937	2,2271	0,62830	1,45897

Tableau A.VII.1 Iode dans CCl_4

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
0,232	2,2238	0,62967	1,45802
1,294	2,2270	0,62943	1,45802
2,594	2,2279	0,62886	0,45826
3,901	2,2278	0,62887	1,45842
5,193	2,2309	0,62808	1,45855
6,511	2,23	0,62779	1,45866

Tableau A.VII.2 Bromure d'iode dans CCl_4

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
2,039	2,2285	0,63094	1,45795
3,066	2,2321	0,63021	1,45810
4,068	2,2340	0,63043	1,45815
5,242	2,2391	---	1,45826
6,247	2,2424	0,62972	1,45840

Tableau A.VII.3 Chlorure d'iode dans CCl_4

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
1,275	2,2389	0,6300	1,45859
2,574	2,2517	0,63041	1,45893
5,138	2,2672	0,63092	1,45960
7,716	2,2850	0,63176	1,46032
16,336	2,311	0,63233	1,46110
12,774	2,3279	0,63294	1,46177
15,418	2,3571	0,63323	1,46251

Tableau A.VII.4 Quinoléine dans CCl_4

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
0,688	2,2316	0,63045	1,45856
1,424	2,2383	0,63062	1,45867
2,891	2,2436	0,63085	1,45908
4,269	2,2526	0,63159	1,45938
5,547	2,2594	0,63175	1,45969
7,096	2,2734	0,63232	1,46014
8,604	2,2793	0,63249	1,46048

Tableau A.VII.5 2 Me-Quinoléine dans CCl_4

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
0,671	2,2234	0,62958	1,45838
1,343	2,2291	0,62976	1,45854
2,641	2,2492	0,63011	---
4,021	2,2523	0,63063	1,45919
5,437	2,2641	0,63107	1,45964
6,731	2,2761	0,63119	1,45992
8,709	2,2955	0,63190	1,46048

Tableau A.VII.6 6 Me-Quinoléine dans CCl_4

1000w	ϵ_1	ν_1	n_1
0,0209	2,2194	0,62938	1,45830
0,0422	---	---	1,45831
0,0854	2,2197	0,62925	1,45832
0,1256	2,2208	---	1,45834
0,1730	2,2212	0,62916	1,45834
0,2141	2,2220	---	1,45834
0,3165	2,2235	0,62949	1,45836
0,4251	2,2241	0,62931	1,45844
0,5243	2,2263	0,62951	1,45847

Tableau A.VII.7 2 Cl-Quinoléine dans CCl_4

ANNEXE

A.VII.2 MESURES EXPERIMENTALES CONDUISANT AUX MOMENTS DE DIPOLE μ DES COMPLEXES

Complexe	$f_{AD} \cdot 10^4$	ϵ_s	$v_s [cm^3 \cdot gr^{-1}]$	$P_{AD} [cm^3]$	$\infty P_{AD} [cm^3]$	$\mu [D]$
Quinoléine-I ₂	4,298	2,2489	0,62811	794	800	6,26
	8,291	2,2642	0,62822	714		
	14,960	2,2935	0,62848	700		
	27,806	2,3057	0,62888	693		
2 Me-Quinoléine-I ₂	4,747	2,2470	0,6286	738	832	6,38
	8,465	2,2652	0,6287	778		
	12,554	2,2719	0,6288	621		
	18,869	2,2394	0,6291	597		
6 Me-Quinoléine I ₂	0,308	2,2291	0,6296	972	1025	7,08
	0,621	2,2301	0,6298	719		
	0,917	2,2316	0,6295	635		
	1,185	2,2331	0,6295	643		
	1,452	2,2344	0,6296	650		

Tableau A.VII.8

Complexe	$f_{AD} \cdot 10^4$	ϵ_s	$V_s [cm^3 \cdot gr^{-1}]$	$P_{AD} [cm^3]$	$\infty P_{AD} [cm^3]$	$\mu [D]$
Quinoléine-IBr	1,167	2,2382	0,6292	1482	1412	8,31
	1,766	2,2456	0,6291	1662		
	2,397	2,2546	0,6290	1833		
	3,005	2,2585	0,6289	1670		
2 Me-Quinoléine-IBr	1,091	2,2367	0,6293	1418	1495	8,55
	1,566	2,2432	0,6292	1649		
	2,559	2,2506	0,6291	1483		
6 Me-Quinoléine-IBr	0,954	2,2339	0,6296	1282	2079	10,08
	1,880	2,2470	0,6299	1881		
	2,385	2,2539	0,6297	1925		

Tableau A.VI.9

Complexe	$f_{AD} \cdot 10^4$	ϵ_s	$V_s [cm^3 \cdot gr^{-1}]$	$P_{AD} [cm^3]$	${}_{\infty}P_{AD} [cm^3]$	$\mu [D]$
Quinoléine-ICl	0,124	2,2307	0,6297	2412	1717	9,16
	0,185	2,2320	0,6298	3050		
	0,244	2,2324	0,6299	2691		
	0,295	2,2350	0,6299	3660		
2 Me-Quinoléine-ICl	0,108	2,2371	0,6296	4431	2165	10,29
	0,163	2,2350	0,6296	5675		
	0,221	2,2380	0,6296	6506		
	0,268	2,2426	0,6295	7920		
6 Me-Quinoléine-ICl	0,525	2,2399	0,6294	2432	2775	11,65
	0,561	2,2427	0,6292	2915		
	0,172	2,2351	0,6294	2769		

Tableau A.VII.10

B I B L I O G R A P H I E

- [1] G.N. Lewis : Valence and structure of Atoms and Molecules, Reinhold N.Y. 1923.
- [2] R.S. Mulliken : J.Am.Chem. Soc. 74, 861 (1952).
- [3] L.J. Andrews and R.M. Keefer : J. Am.Chem.Soc. 79, 1412 (1956)
- [4] J. Yarwood : Spectrochim. Acta 26 A, 2099 (1970)
- [5] D. Neerincx, A. Van Andenhaege et L. Lamberts : Communication privée.
- [6] a) D.J. Eatough : Thèse 1967 Brigham-Young, University, USA
b) D.J. Eatough et coll. : Anal. Chem. 42, 635 (1970)
- [7] R.M. Izatt, D. Eatough et J.J. Christensen : J. Phys. Chem. 72, 2720 (1968)
- [8] G. Brigleb : "Electronen-Donnor-Acceptor Komplexe" 1961. Chap.I, Springer Verlag.
- [9] H.B. Friedrich et W.B. Person : J.Chem. Phys. 44, 2161 (1966).
- [10] E.E. Fergusson et F.A. Mottsen : J.Chem. Phys. 29, 105 (1958)
- [11] E.E. Fergusson et F.A. Mottsen : J. Am. Chem. Soc. 82, 3268 (1960)
- [12] R.S. Mulliken : J. Chem. Phys. : 61, 20 (1964)
- [13] N.W. Hanna : J. Am. Chem. Soc. 90, 285 (1968)
- [14] R.S. Mulliken et W.B. Person : Ann. Rev. Phys. Chem. 13, 107 (1962)
- [15] W. Brackmann : Rec. Trav. Chim. 68, 147 (1949)
- [16] R.S. Mulliken : J. Phys. Chem. 56, 801 (1952)
- [17] C.N.R. RAO et S.N. Bhat : Appl. Spectr. Rev. 5, 170 (1971)
- [18] M.D. Cohen et E. Fischer : J. Chem. Soc. 3044 (1962).
- [19] H.L. Schläfer et O. Kling : Angew. Chem. (21) 667 (1956).
- [20] O. Kling et H.L. Schläfer : Z.für Electrochem. 65, 142 (1961).
- [21] J.P. Job : Ann. Chim. 9, 113 (1929)
- [22] G.G. Aloisi, G. Beggiato et U. Mazzucato : Trans. Faraday Soc. 66, 3075 (1970).

- [23] J. D'Hondt, C. Dorval et Th. Zeeger-Huyskens : J. Chim. Phys. 69, 516 (1972).
- [24] S. Soriso, G.G. Aloisi et S. Santini : Z. für Physik. Chem. N.F. 94, 117 (1975)
- [25] O. Hassel et C. Rømming : Quart. Rev. 16, 1 (1962)
- [26] O. Hassel et C. Rømming : Acta Chem. Scand. 21, 2659 (1967)
- [27] C. Rømming : Acta Chem. Scand. 26, 1955 (1972).
- [28] R. Gerdil et Coll. : En cours de publication.
- [29] J.J. Schaer : Thèse No. 1553 Université de Genève (1976).
- [30] D. Neerincx, A. Van Andenhaege, L. Lamberts et P. Huyskens : Nature 218 461 (1968).
- [31] R. Foster : Organic Charge-transfer Complexes Academic Press 1969.
- [32] F.L. Slejko et R.S. Drago : J. Am.Chem. Soc. 94 6546 (1972)
- [33] J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough et R.M. Izatt : Thermochim. Acta 3, 219 (1972).
- [34] A.H. Rosenbrock : Comput. J. 3 175 (1960)
- [35] M.-I. Baraton : J. Mol. Struct. 10, 231 (1971)
- [36] L. Sobczyk et J. Danel : Faraday Trans.I (8) 1544 (1972)
- [37] H. Ratajczak et z. Mieltre : J. Mol. Struct. 14 149 (1972)
- [38] A.N. Srivastava et V.K. Joshi : Bull. of Soc. of Jap. 48 , 1942 (1975)
- [39] K. Toyoda et M. Imai : Bull. Chem. Soc. of Jap. 48 , 3393 (1975)
- [40] I.F. Halverstadt et W.D. Kumler : J.Am. Chem. 64, 2988 (1942)
- [41] L. Sobczyk et L. Budzissewski : Ann,Soc. Chim. Polonorum 40, 901 (1966)
- [42] R.S. Mulliken et W.B. Pearson : "Molecular Complexes" p. 29 J. Wiley N.Y. 1969
- [43] G. Kortum et Wolz : Z. Elektrochem. 57, 73 (1953)
- [44] J. Yarwood et W.B. Person : J.Am. Soc. 90, 594 (1968)
- [45] J.W. Smith "Electric Dipole Moments" Butterworth London (1955).

- [46] O. Hassel, C. R  mning et T. Tufte : Acta Chem. Scand. 15, 967 (1961)
- [47] T. Dahl, O. Hassel et K. Sky : Act. Chem. Scand. 21, 592 (1967)
- [48] O. Hassel et C. R  mning : Acta Chem. Scand. 10, 696 (1956)
11, 195 (1957)
- [49] J. Rose : Les complexes mol  culaires, Dunod 1971.
- [50] R.C. Fleming et M.W. Hanna, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5030 (1971)

